

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-255973

(43)Date of publication of application : 25.09.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/10

C23C 14/56

(21)Application number : 09-054679

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 10.03.1997

(72)Inventor : MATSUURA MASAHIRO

SHOJI HIROSHI

HOSOKAWA CHISHIO

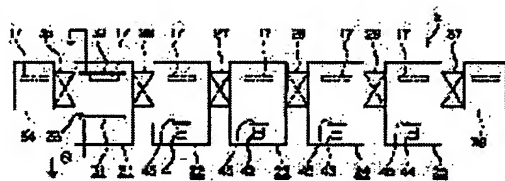
(54) MANUFACTURE OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of an organic electroluminescent element which can stably secure desired element performance.

SOLUTION: Time immediately after a substrate 17 provided with an electrode is cleaned till film formation of a hole injection layer as a first layer is set to be shorter than time till a value of a contact angle of water on the surface of a transparent electrode of the substrate 17 at completion of cleaning is increased by 30deg. in

vacuum. When $n=1, 2, 3, \dots$, time after film formation of the n -th layer is completed till starting of film formation of the $(n+1)$ -th layer is set to be shorter than time till a value of a contact angle of surface water on the n -th layer at completion of film formation is increased by 30deg. in vacuum. Contamination of a film interface can thus be reduced, thereby desired element performance can be stably secured.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2845856

[Date of registration] 30.10.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-255973

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51) Int. Cl.⁴
H 0 5 B 33/10
C 2 3 C 14/56

識別記号

P I
H 0 5 B 33/10
C 2 3 C 14/56

F

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-54679

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月10日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 松浦 正英

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 京海林 弘

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 鯉川 勉湖

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

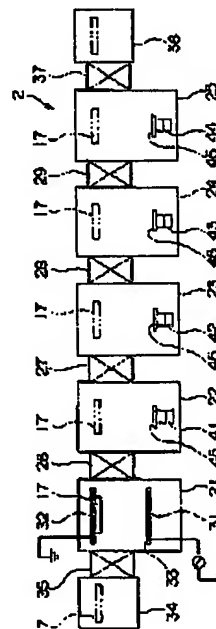
(74) 代理人 弁理士 木下 實三 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 所望の素子性能を安定して確保できる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供すること。

【解決手段】 電極付基板17を洗浄した直後から第一層である正孔注入層の成膜を開始するまでの時間を、基板17の透明電極の表面の水の接触角が洗浄完了時の値から真空中で30°増加するまでの時間よりも短くする。また、 $n=1, 2, 3, \dots$ としたときに、第 n 層の成膜完了から第 $n+1$ 層の成膜開始までの時間を、第 n 層の表面の水の接触角が成膜完了時の値から真空中で30°増加するまで時間よりも短くする。これにより、膜の界面の汚染を低減できるから、所望の素子性能を安定的に確保できる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に電極を設けた電極付基板を洗浄してから、前記電極上に有機物層および対向電極を含む複数層の膜を真空中で順次成膜する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、

前記電極付基板の洗浄完了から第一層の成膜開始まで時間を、前記電極の表面の水の接触角が洗浄完了時の値から真空中で30°増加するまでの時間よりも短くすることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項2】 基板上に電極を設けた電極付基板の前記電極上に、有機物層および対向電極を含む複数層の膜を真空中で成膜する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、

$n = 1, 2, 3, \dots$ としたときに、第 n 層の成膜完了から第 $n+1$ 層の成膜開始までの時間を、前記第 n 層の表面の水の接触角が成膜完了時の値から真空中で30°増加するまで時間よりも短くすることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項3】 請求項2に記載した有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記複数層の膜の成膜を蒸着によって行うとともに、前記第 n 層の成膜完了前に、予め前記第 $n+1$ 層の蒸着源を加熱しておくことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項4】 請求項3に記載した有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記第 $n+1$ 層の蒸着源の加熱は、この第 $n+1$ 層を成膜する際の基板上への所定成膜速度 r を基準にして、前記第 $n+1$ 層の蒸着材料の基板上への成膜速度 R が、前記第 n 層の成膜完了までに $0.7r \leq R \leq 1.3r$ 、かつ、 $R \geq 10 \text{ \AA/秒}$ を満たすように行うことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項5】 請求項2から請求項4までのいずれかに記載した有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記複数層の膜をそれぞれ異なる真空槽で成膜するとともに、前記第 n 層の成膜完了前に、予め前記 $n+1$ 層の成膜を行う真空槽を排気しておくことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項6】 請求項5に記載した有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記第 $n+1$ 層の真空槽の排気は、この第 $n+1$ 層を成膜する際の前記真空槽内の所定圧力 p を基準にして、前記第 $n+1$ 層の真空槽内の圧力 P が前記第 n 層の成膜完了までに $0.1p \leq P \leq 10p$ を満たすように行うことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関する。

(2)

特開平10-255973

2

【0002】

【背景技術】 エレクトロルミネッセンス素子（以下EL素子という）は、自己発光するため視認性が高いうえに、完全固体であるため液晶等と比較して耐衝撃性に優れていること等から新しい発光デバイスとして注目を集めている。EL素子には、発光層に無機化合物を用いたものと有機化合物を用いたものがあり、とくに、発光層に有機化合物を用いた有機EL素子については、直流低電圧にて高輝度を得られる様々な材料、構成が提案されている。有機EL素子の製造方法としては、真空槽において、所定の有機化合物を種々の加熱方法により蒸発させて基板上に成膜する真空蒸着法が一般的である。

【0003】 従来の有機EL素子では、十分に優れた初期性能を有する素子でも性能が短時間に著しく低下することがあり、設計通りの性能が安定して得られなかった。このような性能低下は基板の汚染に起因すると考えられ、とくに有機EL素子では、電極/有機物層の界面、有機物層/有機物層の界面の汚染が基板電極から有機層へのキャリア注入の阻害因子となり、素子性能に大きく影響することがわかっている。

【0004】 このような汚染による素子性能の低下を防止するために、水の接触角が25°未満になるように洗浄した電極付基板の表面に有機物層を形成する方法（特開平7-220873号公報）が開示されている。この方法では、洗浄後の清浄な基板を真空中や不活性ガス中で保管して汚染を防止するようにしている。また、真空槽に複数の作業用真空室を設け、これらの真空室で各層を順次成膜することにより有機EL素子を真空一貫で製造する技術（特開平8-111285号公報）が開示されている。これらの真空室にはそれぞれ成膜用の蒸着源が設けられ、成膜の際には、基板を所定の真空室内に配置してゲートバルブを開めた後、その真空室内の蒸着源の加熱を開始して蒸着を行うようにしている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前述した特開平7-220873号公報の方法によって有機EL素子を製造しても、依然十分な素子性能の安定化を図ることができなかった。また、特開平8-111285号公報の方法では、基板を真空室内に配置した後に蒸着源の加熱を開始するため、蒸発初期に生じる不純物が基板に付着して素子性能が低下するという不具合が生じる。つまり、有機物層を構成する有機化合物や電極を構成する金属等の蒸着材料は、蒸発源に設置する前に大気に晒されるので大気中の有機物、二酸化炭素、水、酸素等の不純物を吸着している。とくに、有機化合物は、台成するときに溶媒中に生成するため、この溶媒が蒸着材料中に不純物として残留することがある。このような不純物は、蒸着源の加熱初期に蒸発し、基板や膜の汚染の原因になっていた。

【0006】 本発明の目的は、所望の素子性能を安定し

(3)

特開平10-255973

3

て確保できる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明者らは真空中における基板の汚染状態に着目し、水の接触角をパラメータにして基板の汚染状態の経時変化を調べた。具体的には、基板を真空中に保管し、その表面の水の接触角を経時的に測定した。その結果、基板表面の水の接触角は真空中においても時間経過とともに増加することがわかり、基板は真空中に保管しても真空室内に存在する不純物によって汚染されるという知見が得られた。この知見から、前述した方法（特開平7-220873号公報）で素子性能の安定化を図れない原因は、洗浄した基板を真空中で保管することや、各成膜工程の間に基板上の薄膜を真空中に長時間晒すことにあると考えられる。本発明は、真空中で基板や膜の汚染が進行する前に次の膜を成膜することによって、所望の素子性能を安定的に確保しようとするものである。

【0008】具体的には、本発明は、基板上に電極を設けた電極付基板を洗浄してから、電極上に有機物層および対向電極を含む複数層の膜を真空中で順次成膜する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、電極付基板の洗浄完了から第一層の成膜開始まで時間を、電極の表面の水の接触角が洗浄完了時の値から真空中で 30° 増加するまでの時間よりも短くすることを特徴とする。

【0009】本発明における素子の製造にあたっては、予め、真空中で電極表面の水の接触角が洗浄直後から 30° 増加するまでの時間を調べておき、この時間に基づいて第一層の成膜を行えばよい。本発明では、基板を洗浄した直後から電極の表面の水の接触角が 30° 増加する前に第一層の成膜を行うため、不純物の混入を確実に抑制できる。つまり、基板を洗浄すると、一般に、電極表面の水の接触角は洗浄前の値から 30° 以上減少するため、水の接触角が洗浄完了から 30° 以上増加する前に第一層を成膜することで、洗浄前よりも清浄な電極の上に第一層を成膜できるから、電極/第一層の界面の汚染を確実に抑制できる。従って、素子への不純物の混入を確実に低減できることから、所望の素子性能を安定的に確保できる。

【0010】また、電極表面の洗浄直後から第一層を成膜するまでの水の接触角の増加は 20° 以下にすることが好ましく、より好ましくは 10° 以下である。 20° 以下になるように第一層を成膜すると、発光面内の均一性を向上させることができ、 10° 以下になるように成膜すると、発光面内の均一性を含む発光性能の向上を図ることができるように、長寿命の素子が得られる。

【0011】また、本発明は、基板上に電極を設けた電極付基板の電極上に、有機物層および対向電極を含む複数層の膜を真空中で成膜する有機エレクトロルミネッセ

4

ンス素子の製造方法であって、 $n=1, 2, 3, \dots$ としたときに、第 n 層の成膜完了から第 $n+1$ 層の成膜開始までの時間を、第 n 層の表面の水の接触角が成膜完了時の値から真空中で 30° 増加するまで時間よりも短くすることを特徴とする。

【0012】素子の製造にあたっては、予め、真空中で第 n 層の表面の水の接触角が第 n 層成膜直後から 30° 増加するまでの時間を調べておき、この時間に基づいて第 $n+1$ 層の成膜を行えばよい。本発明では、第 n 層の成膜直後の清浄な状態から第 n 層の表面の水の接触角が 30° 増加する前に第 $n+1$ 層の成膜を行うため、第 n 層/第 $n+1$ 層の界面への不純物の混入を抑制できるから、所望の素子性能を安定的に確保できる。

【0013】また、第 n 層の成膜直後から第 $n+1$ 層を成膜するまでの水の接触角の増加は 20° 以下にすることが好ましく、より好ましくは 10° 以下である。 20° 以下になるように第 $n+1$ 層を成膜すると、発光面内の均一性を向上させることができ、 10° 以下になるように成膜すると、発光面内の均一性を含む発光性能の向上を図ることができるように、長寿命の素子が得られる。

【0014】前述した複数層の膜はスパッタ法等の各種薄膜形成方法によって成膜してもよいが、これらの複数層の膜の成膜を蒸着によって行うとともに、第 n 層の成膜完了前に、予め第 $n+1$ 層の蒸着源を加熱しておくことが望ましい。

【0015】このように第 $n+1$ 層の蒸着源を予備加熱しておく、第 $n+1$ 層の蒸着源の加熱初期に蒸発する不純物を、第 $n+1$ 層を蒸着する前に除去することができるので、第 $n+1$ 層の汚染を回避できるから、高性能の素子が確実に得られる。また、第 $n+1$ 層の蒸着源における蒸発状態を第 n 層の成膜完了時から短時間で安定化させることができるので、第 n 層の成膜完了から第 $n+1$ 層の成膜開始までの時間を確実に短縮できる。つまり、第 n 層の表面の水の接触角が成膜完了時の値から真空中で 30° 増加する前に第 $n+1$ 層の成膜を確実に開始できる。従って、第 n 層の表面の汚染、すなわち、第 n 層/第 $n+1$ 層の界面の汚染を確実に低減できるから、安定した素子性能を確保できる。

【0016】さらに、第 $n+1$ 層の蒸着源の加熱は、この第 $n+1$ 層を成膜する際の基板上への所定成膜速度 r を基準にして、第 $n+1$ 層の蒸着材料の基板上への成膜速度 R が、第 n 層の成膜完了までに $0.7r \leq R \leq 1.3r$ 、かつ、 $R \geq 10 \text{ A/秒}$ を満たすように行うことが好ましい。

【0017】ここで、第 $n+1$ 層を成膜する際の基板上への所定成膜速度 r は、素子の製造量や製造工程等から逆算される第 $n+1$ 層の成膜工程のタクトタイムや、第 $n+1$ 層の蒸着材料の恒流等から導き出すことができる。このように、第 $n+1$ 層の蒸着源の基板上への成膜

(4)

特開平10-255973

5

5

速度Rを、その前の第n層の成膜完了までに前述した範囲内に調整しておくことで、第n+1層の成膜を行うときに、基板上への成膜速度Rを所定成膜速度rに極短時間で安定させることができる。従って、第n層の成膜完了から早期に第n+1層の成膜を開始できるから、第n層/第n+1層の界面の汚染を大幅に低減できるうえに、連続生産におけるタクトタイムを短縮できる。

【0018】以上に述べた複数層の膜は同一の真空槽内で成膜してもよいが、複数層の膜をそれぞれ異なる真空槽で成膜するとともに、第n層の成膜完了前に、予め第n+1層の成膜を行う真空槽を排気しておくことが望ましい。

【0019】このように第n+1層の真空槽を予備排気しておく、第n+1層の真空槽内の圧力を第n層の成膜完了時から短時間で所定の圧力まで減圧することができるので、第n層の成膜完了から第n+1層の成膜開始までの時間を確実に短縮できる。つまり、第n層の表面の水の接触角が成膜完了時の値から真空中で30°増加する前に第n+1層の成膜を確実に開始できる。従って、第n層の表面の汚染、すなわち、第n層/第n+1層の界面の汚染を確実に低減できるから、安定した素子性能を確保できる。

【0020】さらに、第n+1層の真空槽の排気は、この第n+1層を成膜する際の真空槽内の所定圧力pを基準にして、第n+1層の真空槽内の圧力Pが第n層の成膜完了までに、 $1p \leq P \leq 10p$ を満たすように行うことが好ましい。

【0021】このように、第n層の成膜完了までに第n+1層の真空槽内の圧力Pが前述した範囲内になるように予備排気しておくことで、第n+1層の成膜を行うときに、真空槽内の圧力Pを極短時間で所定圧力pに安定させることができる。従って、第n層の成膜完了から早期に第n+1層の成膜を開始できるので、第n層/第n+1層の界面の汚染を大幅に低減できるうえに、連続生産におけるタクトタイムを確実に短縮できる。

【0022】さらに、このような第n+1層の真空槽の予備排気を第n+1層の蒸着源の予備加熱と並行して行う場合、予備排気は、蒸着源の加熱開始から一定時間経過した状態において前述の条件を満たすように行うことが好ましい。これは、蒸着源の加熱初期には不純物が脱離して第n+1層の真空槽内の圧力が高くなるとともに不安定になるからであり、ある程度加熱が進むと不純物の脱離が終了して真空槽内の圧力は下がって安定化する。つまり、不純物の脱離が終了して圧力が安定化するまでには一定時間かかるためである。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施形態を図面に基づいて説明する。図1には、本実施形態の有機EL素子1が示されている。この素子1は、基板11と、この基板11上に成膜されたITO膜からなる透明電極

(陽極)12と、この透明電極12上に成膜された第一層の有機物膜である正孔注入層13と、この正孔注入層13上に成膜された第二層の有機物膜である発光層14と、この発光層14上に成膜された第三層の有機物膜である電子注入層15と、この電子注入層15上に成膜された第四層の対向電極(陰極)16とを備えている。

【0024】このような有機EL素子1は、図2に示すような製造装置2を用いて製造される。本実施形態の有機EL素子の製造装置2は、基板11の表面に透明電極12を形成した電極付基板17(図1参照)に対して洗浄および成膜を行う装置であり、陽極形成装置は含まない。この装置2は、直列に連続された洗浄室21および四つの第一、第二、第三、第四成膜室22、23、24、25を有して構成されている。これらの室21~25は、それぞれ真空排気系(図示省略)を備えた真空槽であり、バルブ26、27、28、29を介して互いに連通されている。

【0025】洗浄室21は、電極付基板17の洗浄を行うための室であり、プラズマ洗浄装置31を備えている。このプラズマ洗浄装置31は、陰極32にイオンが流入するときに電子が引き出され、この電子が陽極33に向かって直進する間に気体分子と衝突してプラズマを生成する二極放電形のものであり、アルゴン等の希ガスおよび酸素を洗浄室21内に導入してプラズマを発生させることにより電極付基板17を洗浄できるようになっている。

【0026】なお、このプラズマ洗浄装置31のプラズマ発生形式は二極放電形に限定されず、例えば、熱陰極を用いる熱電子放電形、マグネトロン放電形等の磁場収束形等の他の形式のプラズマ洗浄装置を用いてもよい。また、洗浄室21近傍には真空排気系(図示省略)を備えたロードロック室34が設けられ、これらの洗浄室21およびロードロック室34はバルブ35を介して互いに連通されている。このロードロック室34を介して基板17を洗浄室21内に搬入することにより、洗浄室21を大気中に開放することなく電極付基板17を洗浄室21に搬入できるようになっている。

【0027】この洗浄室21にバルブ26を介して隣接する第一成膜室22は、透明電極12上に正孔注入層13を蒸着するための室であり、正孔注入層13を構成する蒸着材料を加熱して蒸発させる蒸着源41を備えている。この蒸着源41は、例えば、蒸着材料をるつぽに入れて蒸発させる抵抗加熱式の蒸着源であり、開閉自在なシャッタ45を備え、このシャッタ45を開遮することにより蒸発物が基板17に付着しないように遮断できるようになっている。

【0028】この第一成膜室22にバルブ27を介して隣接する第二成膜室23は、正孔注入層13上に発光層14を成膜するための室であり、発光層14を構成する蒸着材料を蒸発させる蒸着源42を有している。この第

(5)

特開平10-255973

7

8

二成膜室23にバルブ28を介して隣接する第三成膜室24は、発光層14上に電子注入層15を成膜するための室であり、電子注入層15を構成する蒸着材料を蒸発させる蒸着源43を備えている。

【0029】この第三成膜室24にバルブ29を介して隣接する第四成膜室25は、電子注入層15上に対向電極16を成膜するための室であり、対向電極16を構成する金属を蒸発させる蒸着源44を有している。第四成膜室25近傍には前述したロードロック室34と同様なロードロック室36が設けられ、このロードロック室36および第四成膜室25はバルブ37を介して互いに連通されている。このロードロック室36により、第四成膜室25を大気中に開放することなく電極付基板17を第四成膜室25から搬出できるようになっている。なお、第二〜第四成膜室23〜25の各蒸着源42〜44は、前述した第一成膜室22の蒸着源41と同形式のものであり、それぞれシャッタ45を備えている。

【0030】このような製造装置2の各室21〜25、34、36内にはそれぞれ図示しない搬送系が配設され、これらの搬送系により、各室21〜25、34、36を大気中に開放することなく電極付基板17を各室21〜25、36に移送できるようになっている。なお、この搬送系は、例えば、ベルト式のものと或いはトレイ式のものであってもよく、また、電極付基板17を保持して移動させるアームを備えたロボットであってもよい。

【0031】このような有機EL素子の製造装置2においては、有機溶媒中で超音波洗浄した電極付基板17をロードロック室34を介して洗浄室21に搬入し、この洗浄室21においてプラズマ洗浄した後、第一〜第四成膜室22〜25に順次搬送して、各室22〜25においてそれぞれ正孔注入層13、発光層14、電子注入層15および対向電極16を成膜し、ロードロック室36を介して搬出する。このように本実施形態の製造装置2は、有機EL素子1を真空一貫で連続的に製造できるように構成されている。なお、電極付基板17は、各室21〜25、34、36において透明電極12側の面が図2中下向きになるように配置する。

【0032】次に、この製造装置2を用いて有機EL素子1を製造する方法について説明する。まず、予め、透明電極12、正孔注入層13、発光層14および電子注入層15について、各膜12〜15の表面を真空中に晒した時間と各膜12〜15の表面の水の接触角の増加との関係を調べておく。すなわち、透明電極12については、有機溶媒中で超音波洗浄した電極付基板17を洗浄室21でプラズマ洗浄してから真空中に放置する。プラズマ洗浄完了から所定時間が経過したら透明電極12の表面の水の接触角を測定する。このような測定を放置時間を変えて複数回行い、真空中での放置時間と透明電極12表面の水の接触角との関係を調べて、水の接触角が洗浄直後から10°増加するまでの時間T1を求める。

なお、基板17の放置は、正孔注入層13の成膜時の圧力と同圧力下において行う。

【0033】また、正孔注入層13については、第一成膜室22で電極付基板17の透明電極12上に正孔注入層13を蒸着してから真空中に放置する。蒸着完了から所定時間放置したら正孔注入層13の表面の水の接触角を測定する。このような測定を放置時間を変えて複数回行い、真空中での放置時間と正孔注入層13の表面の水の接触角との関係を調べて、水の接触角が成膜直後から10°増加するまでの時間T2を求める。なお、基板17の放置は、正孔注入層13の次に蒸着する膜である発光層14の成膜時の圧力と同圧力下において行う。発光層14および電子注入層15についても、それぞれ正孔注入層13の場合と同様にして水の接触角が成膜直後から10°増加するまでの時間T3、T4を求めておく。

【0034】次に、これらの時間T1〜T4に基づいて、電極付基板17の洗浄および各層13〜16の成膜を行う。すなわち、洗浄室21内を予め所定圧力になるまで排気しておき、有機溶媒中で超音波洗浄した電極付基板17をロードロック室34内に搬入する。この後、ロードロック室34を洗浄室21よりも若干低い圧力になるまで減圧してからバルブ35を開けて電極付基板17を洗浄室21内に移送する。これにより、基板17の移送時にロードロック室34内の不純物が洗浄室21内に流入するのを防止できる。この洗浄室21において、電極付基板17をプラズマ洗浄装置31によりプラズマ洗浄する。このように電極付基板17に対して超音波洗浄およびプラズマ洗浄を施すことにより、透明電極12表面の水の接触角は洗浄前の値から30°以上減少する。

【0035】一方、電極付基板17をプラズマ洗浄する間、つまり、プラズマ洗浄が完了する前に、第一成膜室22の蒸着源41の加熱および第一成膜室22の排気を開始する。この蒸着源41の予備加熱は、シャッタ45を閉塞した状態でを行い、また、正孔注入層13を成膜する際の基板17上への所定成膜速度 r_1 を基準にして行う。つまり、洗浄室21において電極付基板17の洗浄が完了するまでに、基板17上への成膜速度 R_1 が、 $0.7r_1 \leq R_1 \leq 1.3r_1$ 、かつ、 $R_1 \geq 10 \text{ \AA/秒}$ を満たすように蒸着源41を予備加熱する。ここで、基板17上への所定成膜速度 r_1 は、有機EL素子1の製造量や製造工程等から逆算される正孔注入層13の成膜工程のタクトタイムや、正孔注入層13の蒸着材料の種類等から導き出すことができる。

【0036】また、第一成膜室22の予備排気は、正孔注入層13を成膜する際の第一成膜室22内の所定圧力 p_1 を基準にして行う。つまり、洗浄室21における基板17の洗浄が完了するまでに、第一成膜室22内の圧力 P_1 が $0.1p_1 \leq P_1 \leq 10p_1$ を満たすように排

9

気を行う。この際、第一成膜室22の圧力 P_1 は、 $1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa} \leq P_1 \leq 1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ の範囲内にする。この予備排気は蒸着源41の予備加熱と並行して行うので、蒸着源41の加熱初期には、不純物の脱離により第一成膜室22内の圧力は高くなって不安定になる。しかし、蒸着源41を一定時間以上加熱すると、加熱が進んで不純物の脱離が終了し、第一成膜室22内の圧力は下がって安定化するため、第一成膜室22の予備排気は、不純物の脱離が終了して圧力が安定化した状態、つまり蒸着源41の加熱開始から一定時間経過した状態において前述の条件 ($0.1 p_1 \leq P_1 \leq 10 p_1$) を満たすように行う。

【0037】なお、プラズマ洗浄が短時間の場合は、プラズマ洗浄を開始する前に第一成膜室22の予備排気および蒸着源41の予備加熱を開始し、プラズマ洗浄が完了するまでに基板17上への成膜速度 R_1 および第一成膜室22の圧力 P_1 が前述した範囲内に納まるようにする。

【0038】電極付基板17のプラズマ洗浄が終了した後、洗浄室21および第一成膜室22の間のバルブ26を開けて基板17を第一成膜室22内に搬入し、バルブ26を閉める。そして、基板17上への成膜速度 R_1 および第一成膜室22内の圧力 P_1 がそれぞれ所定成膜速度 r_1 、所定圧力 p_1 で安定したらシャッタ45を開放し、正孔注入層13の蒸着を開始する。

【0039】本実施形態においては、プラズマ洗浄が完了するまでに、基板17上への成膜速度 R_1 および第一成膜室22内の圧力 P_1 を前述の範囲内 ($0.7 r_1 \leq R_1 \leq 1.3 r_1$ 、かつ、 $R_1 \geq 10 \text{ Å/秒}$ 、 $0.1 p_1 \leq P_1 \leq 10 p_1$) に調整しておくため、基板17上への成膜速度 R_1 および第一成膜室22内の圧力 P_1 はプラズマ洗浄完了から極短時間で所定成膜速度 r_1 、所定圧力 p_1 に到達して安定する。つまり、プラズマ洗浄完了から正孔注入層13の蒸着開始までの時間は、極短時間。具体的には、先に求めておいた透明電極12表面の水の接触角が洗浄直後から 10° 増加するまでの時間 T_1 以下で済む。

【0040】一方、正孔注入層13の成膜を行っている間、つまり、正孔注入層13の蒸着が完了する前に、第二成膜室23の蒸着源42の加熱および第二成膜室23の排気を開始する。この蒸着源42の予備加熱は、前述した第一成膜室22の蒸着源41の予備加熱と同様に、シャッタ45を閉塞した状態で行うとともに、発光層14を成膜する際の基板17上(正孔注入層13上)への所定成膜速度 r_2 を基準にして行う。つまり、正孔注入層13の蒸着が完了するまでに、基板17上への成膜速度 R_2 が、 $0.7 r_2 \leq R_2 \leq 1.3 r_2$ 、かつ、 $R_2 \geq 10 \text{ Å/秒}$ を満たすように蒸着源42を予備加熱する。

【0041】また、第二成膜室23の予備排気は、前述

(5)

特開平10-255973

10

した第一成膜室22の予備排気と同様に、発光層14を成膜する際の第二成膜室23内の所定圧力 p_2 を基準にして行う。つまり、第一成膜室22における正孔注入層13の蒸着が完了するまでに、第二成膜室23内の圧力 P_2 が $0.1 p_2 \leq P_2 \leq 10 p_2$ および $1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa} \leq P_2 \leq 1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ を満たすように排気を行う。なお、正孔注入層13の蒸着が短時間である場合には、正孔注入層13の蒸着開始前に第二成膜室23の予備排気および蒸着源42の予備加熱を開始し、正孔注入層13の成膜完了までに成膜速度 R_2 および第二成膜室23内の圧力 P_2 が前述した範囲内に納まるようにする。

【0042】そして、正孔注入層13の蒸着が終了した後、第一成膜室22および第二成膜室23の間のバルブ27を開けて成膜した基板17を第二成膜室23内に搬入し、バルブ27を閉める。そして、基板17上への成膜速度 R_2 および第二成膜室23内の圧力 P_2 がそれぞれ所定成膜速度 r_2 、所定圧力 p_2 で安定したらシャッタ45を開放し、発光層14の蒸着を開始する。

【0043】本実施形態では、正孔注入層13の蒸着が終了するまでに、基板17上への成膜速度 R_2 および第二成膜室23内の圧力 P_2 を前述した範囲内に調整しておくため、正孔注入層13の蒸着完了から発光層14の蒸着開始までの時間は、先に求めておいた正孔注入層13表面の水の接触角が洗浄直後から 10° 増加するまでの時間 T_2 以下になる。

【0044】続いて、これらの正孔注入層13および発光層14と同様に、蒸着源43の予備加熱および第三成膜室24の予備排気を行って電子注入層15を蒸着し、蒸着源44の予備加熱および第四成膜室25の予備排気を行って対向電極16を蒸着する。これにより、発光層14の蒸着完了から電子注入層15の蒸着開始までの時間は、予め求めた発光層14の水の接触角が発光層14の成膜直後から 10° 増加するまでの時間 T_3 以下になり、また、電子注入層15の蒸着完了から対向電極16の蒸着開始までの時間は、予め求めた電子注入層15の水の接触角がその成膜直後から 10° 増加するまでの時間 T_4 以下になる。

【0045】第四成膜室25において対向電極16の蒸着が完了したら、バルブ37を開けて、予め排気しておいたロードロック室36内に基板17を搬送し、バルブ37を閉めてからロードロック室36内を高圧に戻して基板17を取り出す。

【0046】このような本実施形態によれば、以下のような効果がある。すなわち、洗浄後の状態、つまり透明電極12の表面が清浄な状態から水の接触角が 10° 増加する以前に正孔注入層13を蒸着するため、不純物の混入を確実に抑制できる。つまり、透明電極12表面の水の接触角は、超音波洗浄およびプラズマ洗浄によって、洗浄前の値から 30° 以上減少するため、水の接触

10

20

30

40

50

(7)

特開平10-255973

11

角が洗浄完了から 10° 以上増加する以前に正孔注入層13を蒸着することで、洗浄前よりも清浄な透明電極12の上に正孔注入層13を成膜できるから、透明電極12/正孔注入層13の界面の汚染を確実に抑制できる。従って、有機EL素子1への不純物の混入を確実に低減できることから、所望の素子性能を安定的に確保できる。

【0047】また、正孔注入層13の成膜直後からその正孔注入層13の表面の水の接触角が 10° 増加する以前に発光層14の蒸着を行うため、正孔注入層13/発光層14の界面への不純物の混入を抑制できる。同様に、発光層14の蒸着直後からその表面の水の接触角が 10° 増加する以前に電子注入層15の蒸着を開始し、電子注入層15の蒸着直後からその表面の水の接触角が 10° 増加する以前に対向電極16の蒸着を開始するので、発光層14/電子注入層15/対向電極16の各界面への不純物の混入を抑制できる。従って、各膜13～16の界面の汚染を低減できるので、優れた素子性能を確実に得ることができる。

【0048】そして、各層12～15表面の水の接触角が洗浄直後或いは成膜直後から 10° 増加する以前に正孔注入層13～対向電極16の成膜を行ったので、各膜12～16の界面へ混入する不純物を大幅に少なくできるから、発光面内の均一性を含む発光性能の向上を図ることができるように、長寿命の素子1が得られる。

【0049】また、正孔注入層13の蒸着完了前に予め発光層14の蒸着源42を予備加熱し、同様に、発光層14の蒸着完了前、電子注入層15の蒸着完了前にそれぞれ電子注入層15の蒸着源43、対向電極16の蒸着源44を予備加熱するので、各蒸着源42～44の加熱初期に蒸発する不純物を、その前の層13、14、15の成膜を行っている間に蒸発させて除去できる。同様に、プラズマ洗浄が完了する前に予め正孔注入層13の蒸着源41の加熱を開始するため、加熱初期に生成する不純物を電極付基板17をプラズマ洗浄する間に除去できる。従って、蒸着源41～44の加熱初期に生成する不純物による各膜13～16の汚染を回避できるから、高性能の素子1が確実に得られる。

【0050】また、蒸着源41を予備加熱するため、正孔注入層13の蒸着源41の蒸発状態を基板17の洗浄終了時から短時間で安定化させることができるから、正孔注入層13の表面の水の接触角が基板17の洗浄完了時の値から真空中で 10° 増加する以前に正孔注入層13の成膜を確実に開始できる。これと同様に、蒸着源42～44をそれぞれ予備加熱するため、発光層14の蒸着源42の蒸発状態、電子注入層15の蒸着源43の蒸発状態、対向電極16の蒸着源44の蒸発状態をそれぞれ正孔注入層13、発光層14、電子注入層15の成膜完了から短時間で安定化させることができる。これにより、正孔注入層13、発光層14、電子注入層15の各

12

々の水の接触角が成膜完了時の値から 10° 増加する以前に、それぞれ次の層である発光層14、電子注入層15、対向電極16の蒸着を開始できる。従って、各層12～15の表面の汚染、つまり、各膜12～16の界面の汚染を確実に低減できるから、安定した素子性能を確保できる。

【0051】さらに、正孔注入層13の蒸着源41の予備加熱は、洗浄室21におけるプラズマ洗浄が完了するまでに、基板17上への成膜速度 $R1$ が $0.7r1 \leq R1 \leq 1.3r1$ 、かつ、 $R1 \geq 10 \text{ \AA/秒}$ を満たすように行ったので、正孔注入層13を蒸着するときに、基板17上への成膜速度 $R1$ を極短時間で所定成膜速度 $r1$ に到達させて安定させることができる。また、これと同様な条件下に、発光層14、電子注入層15および対向電極16の各蒸着源42～44の予備加熱を行ったので、各膜14～16を蒸着するときに、各々の成膜速度（発光層14については $R2$ ）を極短時間で所定成膜速度（発光層14については $r2$ ）に安定させることができる。従って、各層13～16の成膜を、それぞれプラズマ洗浄完了或いはその前の層13～15の成膜完了から早期に開始できるから、各層12～16の界面の汚染を大幅に低減できるうえに、連続生産におけるタクトタイムを確実に短縮できる。

【0052】そして、プラズマ洗浄が完了する前に予め第一成膜室22を予備排気するため、第一成膜室22の圧力 $P1$ をプラズマ洗浄完了時から短時間で所定の圧力 $p1$ まで減圧することができるから、正孔注入層13の表面の水の接触角が基板17の洗浄完了時の値から真空中で 10° 増加する以前に正孔注入層13の成膜を確実に開始できる。これと同様に、正孔注入層13の蒸着完了前、発光層14の蒸着完了前、電子注入層15の蒸着完了前にそれぞれ第二成膜室23、第三成膜室24、第四成膜室25を予備排気するので、第二成膜室23内の圧力 $P2$ 、第三成膜室24内の圧力、第四成膜室25内の圧力をそれぞれ正孔注入層13、発光層14および電子注入層15の成膜完了から短時間で安定化させることができる。これにより、正孔注入層13、発光層14、電子注入層15の各々の水の接触角が成膜完了時の値から 10° 増加する以前に、それぞれ次の層である発光層14、電子注入層15、対向電極16の蒸着を開始できる。従って、各層12～15の表面の汚染、すなわち、各層12～16の界面の汚染を確実に低減できるから、安定した素子性能を確保できる。

【0053】さらに、第一成膜室22の予備排気は、洗浄室21におけるプラズマ洗浄が完了するまでに、第一成膜室22内の圧力 $P1$ が $0.1p1 \leq P1 \leq 10p1$ を満たすように行うので、正孔注入層13を蒸着するときに、第一成膜室22の圧力 $P1$ を極短時間で所定圧力 $p1$ に到達させて安定させることができる。また、これと同様な条件下に、第二～第四成膜室23～25の予

(8)

特開平10-255973

13

借排気を行ったので、それぞれ発光層14、電子注入層15、対向電極16を蒸着するときに、各々の成膜速度（発光層14については $R2$ ）を極短時間で所定成膜速度（発光層14については $r2$ ）に到達させて安定させることができる。従って、各層13～16の成膜を、それぞれプラズマ洗滌完了或いはその前の層13～15の成膜完了から早期に開始できるから、各層12～16の界面の汚染を大幅に低減できるうえに、連続生産におけるタクトタイムを確実に短縮できる。

【0054】なお、本発明は前記実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる他の構成等を含み、以下に示すような変形なども本発明に含まれる。すなわち、前記実施形態では、各層13～16を異なる成膜室22～25において成膜したが、同一の真空槽において複数層の膜を成膜してもよい。この場合にも、各蒸着源の予備加熱を行うことが好ましい。また、同一真空槽内で同一の化合物を複数蒸発源より蒸発させて成膜してもよい。さらには、ドーピングを行うために、同一真空槽内にて異なる化合物を異なる蒸発源より同時に蒸発させて成膜してもよい。前記実施形態では、電極付基板をプラズマ処理することにより洗浄したが、基板の洗浄方法はとくに限定されない。例えば、紫外線或いはイオンビーム等により基板を洗浄してもよい。また、有機EL素子は、前記実施形態の構造に限定されず、本発明は、他の構造の有機EL素子にも適用できる。

【0055】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明によれば、基板を洗浄した直後から電極の表面の水の接触角が30°*

14

*° 増加する前に第一層を成膜するため、電極/第一層への不純物の混入を確実に抑制できるから所望の素子性能を安定的に確保できる。また、 $n=1, 2, 3, \dots$ としたときに、第 n 層の成膜直後から第 n 層の表面の水の接触角が30° 増加する前に第 $n+1$ 層の成膜を行うため、第 n 層/第 $n+1$ 層の界面への不純物の混入を抑制できるから、所望の素子性能を安定的に確保できる。

【図面の簡単な説明】

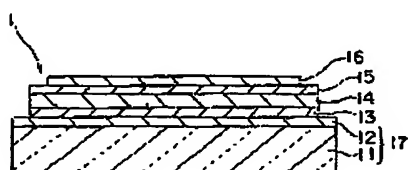
【図1】本発明の有機EL素子の一実施形態を示す断面図。

【図2】前記実施形態の有機EL素子の製造装置を示す模式図。

【符号の説明】

- 1 有機エレクトロルミネッセンス素子
- 2 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造装置
- 11 基板
- 12 透明電極（電極）
- 13 正孔注入層（第一層、有機物層）
- 14 発光層（第二層、有機物層）
- 15 電子注入層（第三層、有機物層）
- 16 対向電極（第四層）
- 17 電極付基板
- 21 洗浄室（真空槽）
- 22 第一成膜室（真空槽）
- 23 第二成膜室（真空槽）
- 24 第三成膜室（真空槽）
- 25 第四成膜室（真空槽）
- 41, 42, 43, 44 蒸着源

【図1】



【図2】

